



PRODUCTION OF BRANCHED THERMOPLASTIC RESIN

Patent number: JP8269106
Publication date: 1996-10-15
Inventor: PIITAA EMU KATSUMAIAA; KAREN EI MOFUATO;
 MAAKO DEII SABAN; RICHIIYAADO PII ENU
 BUEREJIN; MAIKERU KEI JIYOOJISU; GOODON KEI
 HAMAA
Applicant: XEROX CORP
Classification:
 - International: C08F257/02; C08F265/04; C08F279/00; C08F279/02;
 C08F283/01; C08F287/00; C08F293/00; C08G83/00;
 C08L51/00; G03G9/087; G03G9/13; C08F257/00;
 C08F265/00; C08F279/00; C08F283/00; C08F287/00;
 C08F293/00; C08G83/00; C08L51/00; G03G9/087;
 G03G9/12; (IPC1-7): C08F2/00
 - european: C08F257/02; C08F265/04; C08F279/00; C08F279/02;
 C08F283/01; C08F287/00; C08F293/00B; C08G83/00D;
 C08L51/00B; G03G9/087H3; G03G9/13F
Application number: JP19960066789 19960322
Priority number(s): US19950413645 19950330

Also published as:

 EP0735064 (A)
 US5773510 (A)

Report a data error he

Abstract not available for JP8269106
 Abstract of corresponding document: EP0735064
 A process for the preparation of branched thermoplastic resins comprising: heating a mixture of an unsaturated resin, a free radical initiator, and a stable free radical agent; adding to the heated mixture at least on polymerizable monomer; and cooling the mixture, wherein the resulting product is a branched thermoplastic resin with arms or branches comprised of polymerized monomer with substantially uniform length and narrow polydispersity.

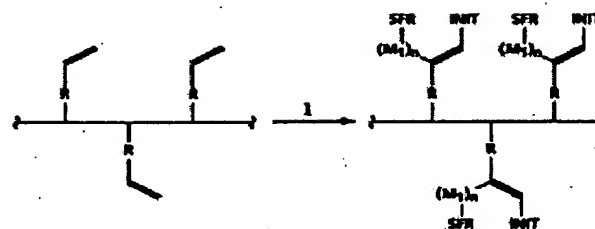


FIG. 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269106

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 8 F 2/00

識別記号
MAD

庁内整理番号

F I
C 0 8 F 2/00

技術表示箇所
MAD

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-66789

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(31)優先権主張番号 4 1 3 6 4 5

(32)優先日 1995年3月30日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72)発明者 ビーター エム. カツマイアー

カナダ国 エル5エル 1イー5 オンタ

リオ州 ミシサウガ ヒール カウンシル

リング ロード 2421

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 枝分かれ熱可塑性樹脂の製造方法

(57)【要約】

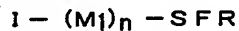
【課題】 実質的に均一なアーム長と狭い多分散性を有するアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 不飽和樹脂と、ベンゾイルペルオキシドのようなフリーラジカル開始剤と、2, 2, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシのような安定フリーラジカル剤との混合物を加熱する工程；この加熱された混合物に少なくとも1つのスチレンのような重合性モノマーを添加する工程；必要に応じて前記混合物を冷却する工程、ここで得られる生成物が、実質的に均一な長さとし、狭い多分散性を有する重合化モノマーを含むアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂である、を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和樹脂と、フリーラジカル開始剤と、安定フリーラジカル剤との混合物を加熱する工程；この加熱された混合物に少なくとも1つの重合性モノマーを添加する工程；必要に応じて該混合物を冷却する工程、ここで得られる生成物が、実質的に均一な長さと狭い多分散性を有する重合化モノマーを含むアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂である；必要に応じて、実質的に全てのモノマーの重合後に、不飽和樹脂に付加される少なくとも2つの共有結合した安定フリーラジカル置換基を含む枝分かれ剤を反応混合物に添加する工程；加熱された混合物への少なくとも1つの重合性モノマーの添加と、枝分かれ剤の添加と、任意の冷却を、必要に応じて1〜20回繰り返す工程、を含む枝分かれ熱可塑性樹脂の製造方法。

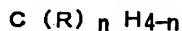
【請求項2】 不飽和樹脂と、下記式の疑似リビング枝分かれ剤オリゴマー又はポリマー及び狭い多分散性を含む共有結合した安定フリーラジカルとの混合物を加熱する工程



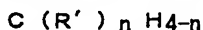
(式中、Iはフリーラジカル開始剤フラグメント、 $(M_1)_n$ はモノマー M_1 から得られるポリマーセグメント、 n は1〜10、000の整数でオリゴマー又はポリマー中の重合化モノマーの数を表し、 $-SFR$ は共有結合した安定フリーラジカル剤である)；該混合物を冷却する工程、ここで得られた生成物が実質的に均一な長さで狭い多分散性を有する式 $I - (M_1)_n - I$ のアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂であり、 SFR は不飽和樹脂と共有結合される；必要に応じて、得られた枝分かれ樹脂を追加のフリーラジカル反応性モノマー又は複数のモノマーの混合物と共に加熱する工程、ここで該追加のフリーラジカル反応性モノマー又は複数のモノマーの混合物は不飽和樹脂と SFR 基との間の結合の形でインサートにより樹脂の主鎖に重合又は付加されて新しいアーム又は枝を形成し、該生成物は新しく形成されたアーム又は枝の末端に共有結合した安定フリーラジカル剤を有する、

を含む枝分かれ熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項3】 デンドリマー又はスター熱可塑性樹脂の製造方法であって、下記式のオレフィン枝分かれ剤



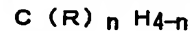
(式中、 n は3〜4の数であり、 R は2〜25の炭素原子を有する置換基を含むモノオレフィンを表す)と、フリーラジカル開始剤と、安定フリーラジカル剤の混合物を加熱して、下記式の安定フリーラジカル活性枝分かれ剤を形成する工程



(式中、 n は3〜4の枝の数であり、 R' は、フリーラジカル開始剤フラグメント及び安定フリーラジカル剤と反応し、そしてこれらを組み込む枝分かれ剤中の飽和置

換基を表す)；該安定フリーラジカル活性枝分かれ剤を少なくとも1つのモノマーと共に加熱する工程；該混合物を冷却する工程、ここで得られた生成物は下記式の熱可塑性ポリマーデンドリマー又はスター化合物であり、 $C(R'')_n H_{4-n}$

(式中、 n は3〜4の整数であり、 R'' は重合したモノマーを組み込んで含む枝置換基又はアームを表し、各アームは実質的に均一なアーム長と狭い多分散性と、各アームの末端に共有結合した安定フリーラジカル剤を有する)；この後、必要に応じて、得られたデンドリマー又はスター熱可塑性樹脂を、該冷却の前又は後に下記式の第2のオレフィン枝分かれ剤と共に加熱する工程



(式中、 n は3〜4の数であり、 R は2〜25の炭素原子を有する置換基を含むモノオレフィンを表す)；この後に、前記第1のモノマー重合のモノマーと同一であるか又は異なるモノマー又は複数のモノマーの混合物と共に加熱する工程、

を含むデンドリマー又はスター熱可塑性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に、枝分かれ、デンドリマー（樹枝状）又はスター熱可塑性樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】当業者は、オペレータの制御又は選択が可能な分子量特性及び枝分かれ特性を有する枝分かれポリマーを製造する、安価で、効率的であり、そして環境的に無害で有効な手段と、更に、広範囲の異なるポリマー生成物のタイプを選択的に供給し、狭い分子量分布特性を有する方法を長い間求めている。

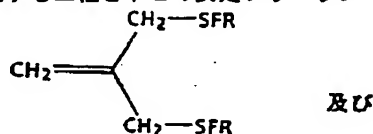
【0003】本発明の背景に興味深い特許は、ヨーロッパ特許発行349,270 B1と米国特許第4,581,429号である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、具体例において、以下のようにして達成される：(1)不飽和樹脂と、フリーラジカル開始剤と、安定フリーラジカル剤の混合物を加熱する工程と；この加熱した混合物に少なくとも1つの重合性モノマーを添加する工程と；この混合物を冷却する工程、ここで得られた生成物は、実質的に均一な長さで狭い多分散性を有する重合化モノマーを含むアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂である、とを含む枝分かれ熱可塑性樹脂の製造のための重合方法；(2)不飽和樹脂と、式 $I - (M_1)_n - SFR$

(式中、Iはフリーラジカル開始剤フラグメント、 $(M_1)_n$ はモノマー M_1 から得られるポリマーセグメント、 n は1〜10、000の整数でオリゴマー又はポリマー

中の重合化モノマーの数を表し、-SFRは共有結合した安定フリーラジカル剤である)である狭い多分散性の擬似リビング枝分かれ剤オリゴマー又はポリマーを含む、共有結合した安定フリーラジカルとの混合物を加熱する工程と;この混合物を冷却する工程、ここで得られた生成物は、実質的に均一な長さで狭い多分散性を有する式 $(M_1)_n - I$ のアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂であり、SFRは不飽和樹脂に共有結合される、とを含む枝分かれ熱可塑性樹脂の製造方法;(3)式 $C(R')_n H_{4-n}$ (式中、 n は3~4の数であり、 R' は2~25の炭素原子を有する置換基を含むモノオレフィンを表す)のオレフィン枝分かれ剤と、フリーラジカル開始剤と、安定フリーラジカル剤の混合物を加熱して、式 $C(R')_n H_{4-n}$ (式中、 n は3~4の枝の数であり、 R' は、フリーラジカル開始剤フラグメント及び安定フリーラジカル剤と反応し、これらを組み込む枝分かれ剤中の飽和置換基を表す)の安定フリーラジカル活性枝分かれ剤を形成する工程と;この安定フリーラジ



【0007】非ポリマー多官能枝分かれ剤によって変性されたポリマーを、続いて従来のフリーラジカル重合条件、好ましくは前述の安定フリーラジカルで調節された重合条件下で追加のフリーラジカル反応性モノマーと反応させ、更なる連鎖延長手段を提供することができる。具体例において、例えば加熱又は光化学的手段によって非ポリマー多官能枝分かれ剤を導入でき、これにより、非ポリマー枝分かれ剤は副反応又は崩壊が殆ど又は全くなしに高収率でポリマー構造に共有結合される。

【0008】本発明のさらに別の目的として、具体例において、本明細書に示されるような複数の共有結合した安定フリーラジカル種を有する非ポリマー及びポリマー枝分かれ剤が提供される。

【0009】

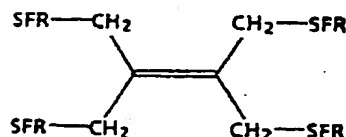
【発明の実施の形態】本発明は、十分に限定された分子構造と、分子量特性と、狭い多分散性を有する dendritic 熱可塑性樹脂又はエラストマー材料などの枝分かれポリマーを製造するための、安定フリーラジカルで調節された重合方法を提供する。この方法は、バッチ、半連続的又は連続的方法で実施されうる。この方法を、溶液、バルク、懸濁液、乳化液、相移動及び押出反応条件で行うことができる。この方法は、フリーラジカル反応性モノマー又はモノマー混合物が約1~約99重量%の反応混合物を提供し、この方法を約100℃~約250℃で行うことができる。この方法は、オペレータの選択が可能な低、中又は高分子量;枝分かれの数と枝分かれの程度を含む、十分に限定された枝分かれ特性;狭い多

カル活性枝分かれ剤を少なくとも1つのモノマーと共に加熱する工程と;この混合物を冷却する工程、ここで得られた生成物は式 $C(R')_n H_{4-n}$ (式中、 n は3~4の整数であり、 R' は重合化モノマーを組み込んで含む枝置換基又はアームを表し、各アームは実質的に均一のアーム長と、狭い多分散性と、各アームの末端に共有結合した安定フリーラジカル剤を有する)の熱可塑性ポリマー dendritic 又はスター (星状) 化合物である、とを含む dendritic 又はスター熱可塑性樹脂の製造方法。

【0005】具体例において、枝分かれ又は dendritic ポリマー構造に追加の枝分かれ点を提供する目的で、例えば下記式 (式中、-SFRは共有結合した安定フリーラジカル剤である) の非ポリマー多官能枝分かれ剤を導入することによって、前述の方法を更に活用できる。

【0006】

【化1】



分散性;低い残留塩含有量又は塩が全くないこと;熱及び酸安定性を有すること;低い毒性、を有するポリマー生成物を生成する。

【0010】例えば本明細書中に示されるように、モノマーからポリマーへの高い転化率が得られる狭い多分散性の枝分かれポリマー樹脂を形成することによって、具体例において、本発明は従来技術の枝分かれ重合方法の多くの問題及び不利な点を克服する。

【0011】安定フリーラジカル化合物は、枝分かれポリマーと共有結合されると、不対電子、即ちフリーラジカル特性又はフリー不対電子を有さないことが好ましい。

【0012】本発明での使用に適切な安定フリーラジカル化合物は公知であり、他の重合反応剤との混合前に作ることができ、又は反応系中で (in situ) あるいは必要な形で生成することができ、例えば安定フリーラジカル重合の前にヒンダード第2アミンを反応系中でニトロキシル化合物に転化する、また "Free Radicals" (第1、11巻、ジェイ. ケイ. コチ (J. K. Kochi) 監修、Wiley-Interscience、ニューヨーク、1973年) に述べられる非ニトロキシル型安定フリーラジカル化合物などである。

【0013】本発明の安定フリーラジカル剤化合物は、対応する非フリーラジカル先駆物質から、例えば熱的、化学的、電子化学的、光分解的、機械的な方法及び同様の方法など、あらゆる適切な様式で生成されうる。

【0014】適切で好適な安定フリーラジカル剤の例は、

ロートン(Lawton)の米国特許第3,600,169号に述べられており、この例には以下を含む：有機ヒドラジル、ベルダジル及びピリジニル化合物などの窒素系の安定フリーラジカル；アロキシルなどの非ニトロキサイドオキシジェン系の安定フリーラジカル；アルキル又はシクロアルキル置換基中の炭素原子上に不対電子が存在するアリールアルキル及びアリールシクロアルキルなどの炭素系の安定フリーラジカル。

【0015】本発明での使用に選択される好適な安定フリーラジカル化合物は、全体のプロセスと、これから生じる生成物の安定性特性を高めるように選択される。これは高い熱安定性、酸安定性及び光化学安定性を有する安定フリーラジカル化合物；前述の好適な安定フリーラジカル化合物を含み、この化合物がポリマー生成物に対してより大きな熱安定性、酸安定性及び光化学安定性を提供するポリマー生成物を提供することにより行われる。

【0016】本発明の安定化された安定フリーラジカル剤又は化合物の文脈に使用されるような“安定化された”という用語は、安定フリーラジカル化合物(SFR・)と、同一又は類似するタイプあるいは主体が同一(identity)の別の安定フリーラジカル化合物(SFR・)との二分子反応(二分子“自己”反応としても知られる)によって二量体の生成物(SFR-SFR)を形成することが、フリーラジカル開始剤(I・)種、フリーラジカル反応性モノマー(M)又は生長ポリマー鎖フリーラジカル種(P・)の存在下でかなりの程度で生じないことを示すものと意図される。“安定”とは、安定フリーラジカル化合物(SFR・)が、いかなる他の分子又は生長ポリマー鎖フリーラジカル(P・)などの他のフリーラジカルと反応しない、ということではない。反対に、本発明での使用に選択される安定フリーラジカル化合物は容易に、即ち鎖の生長速度よりも速い速度で、好ましくは拡散律速で又は拡散律速に近い速度で、初期の又は生長する安定フリーラジカルオリゴマーあるいはポリマー鎖(P・)と反応し、有効になる。高温重合反応条件下での逆反応は、同様に速いものと思われる。

【0017】具体例において、本発明は枝分かれ熱可塑性樹脂又はエラストマー材料の製造のためのフリーラジカル反応性モノマーの重合方法を提供し、この方法は、不飽和樹脂と、フリーラジカル開始剤と、安定フリーラジカル剤の混合物を加熱すること；この加熱された混合物に少なくとも1つの重合性モノマーを添加すること；この混合物を冷却すること、ここで得られた生成物は、実質的に均一な長さで狭い多分散性を有する重合化モノマーを含むアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂である、を含む。

【0018】本発明での使用に適切なモノマーは、フリーラジカル反応性不飽和カルボン酸モノマー又はアクリルモノマー、これらのアルカリ金属塩及びアンモニウム

塩を含み、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、及びシトラコン酸を含む。

【0019】他の適切なモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル；ヒドロキシエチルアクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；アクリルアミド；アクリロニトリル；酢酸ビニル；スチレン；スチレンスルホン酸及びその塩；ビニルスルホン酸及びその塩、を含む。

【0020】具体例において、上述の酸官能基を含むモノマー、枝分かれポリマー及び枝分かれコポリマーを、例えば反応媒体のpHを変えたり、他の公知の従来の分離技術によって、互いから又は重合反応混合物から分離できる。

【0021】具体例において重合される単致又は複致のモノマーを、水中で、あるいは極性プロトン性又は非プロトン性有機溶剤の水性混合物中で溶解できる。得られた水性溶液は、通常、本明細書中に規定されるようなペルオキサイド又は過硫酸塩などの適切な水溶性のフリーラジカル生成開始剤を含む。

【0022】本発明の枝分かれ重合方法に適切な開始剤は、重合温度で少なくとも1秒の半減期を有するあらゆる従来のフリーラジカル開始剤である。好ましくは、開始剤は反応温度において、約10秒〜約2時間、より好ましくは約10秒〜約10分の半減期を有する。これらの開始剤は、これらに限定されないが、酸素、過酸化水素、特定のアルキルヒドロペルオキサイド、ジアルキルペルオキサイド、過酸エステル、ペルカーボネート、ペルオキサイド、過硫酸塩及びアゾ開始剤を含む。いくつかの適切な開始剤の特定の例としては、過酸化水素、 t -ブチルヒドロペルオキサイド、ジ t -ブチルペルオキサイド、 t -アミルヒドロペルオキサイド、過硫酸塩カリウム、ジベンゾイルペルオキサイド及びメチルエチルケトンペルオキサイドが含まれる。これらの開始剤は通常、総重合性モノマーの重量に基づいて約0.05%〜約33%の量で使用される。好ましい範囲は、総重合性モノマーの重量の約0.5〜約20重量%である。具体例において、モノマー対安定フリーラジカル剤対フリーラジカル開始剤化合物のモル比は、約50:0.2:1.0〜約20,000:2.5:1.0の範囲である。好ましいフリーラジカル開始剤は、安定フリーラジカル先駆物質化合物とフリーラジカルフラグメント種との反応によって得られる上述の反応系中の安定フリーラジカルの生成以外は、安定フリーラジカル化合物と反応しない又は安定フリーラジカル化合物を崩壊しない。

【0023】開始剤の温度が、使用されるモノマーの重量又はモル当量に対して減少すると、熱可塑性樹脂又はエラストマー生成物の分子量は増加する。

【0024】レドックス開始剤の選択も可能である。

【0025】他の具体例において、本発明の重合方法を、狭い多分散性特性を有する枝分かれブロックコポリマーとマルチブロックポリマーを製造するのに使用することができる。ここで、ブロックのうちの少なくとも1つが必要に応じて水溶性であり、従って、例えば十分に限定された多分散性とHLB特性を有する枝分かれ界面活性剤材料を製造する手段を提供する。

【0026】本発明によって、スター側鎖の長さの正確な制御を維持する安定フリーラジカル媒介フリーラジカル重合方法によって製造される炭化水素スターポリマーが記述される。この制御は、粘度の調整と、マトリックスの強化と、熱可塑性透明度の改良の用途においてかなりの利点を提供する。これは、これらの特性がスターポリマーの3次構造にかなりの程度依存するからである。

【0027】線状に枝分かれしたデンドリマー生成物を製造するための出発樹脂としての使用に適切な1つの不飽和樹脂として、不飽和ジカルボン酸と、ジフェノールを含むジオールとのエステル化生成物を選択でき、この樹脂は米国特許第3,590,000号に示される。

【0028】本発明のトナー添加剤に選択されるデンドリマーは、例えば、本明細書中に述べられる文献中に示される。デンドリマーは公知であり、STARBURST (商品名) トポロジーの放射方向に対称的な分子であると考えられる。これらのデンドリマーは、窒素、エチレンジイミン、シリコンなどの開始剤コアと、コアに付着し、例えば各アームが反復単位から成る(各アームの反復単位の数はデンドリマーの生成と考えられる)3、4又はそれより多くのアームを含む内層と、例えば最も外側の生成に付着されるニトロキシル化合物などの、末端共有結合された安定フリーラジカル官能基と、を含み、関連する末端アミン末端基を有するこのデンドリマーは、例えば米国特許第4,507,466号;第4,631,337号;第4,558,120号;第4,568,737号;第4,587,329号と、ディー、エイ、トマリア(D. A. Tomalia)、エイ、エム、ネイラー(A. M. Naylor)及びダブリュ、エイ、ゴダードIII(W. A. Goddard III)のAngewandte Chemie, Int. Ed. Engl. (第29巻、第138号、1990年)に示されている。デンドリマー成分の選択は、デンドリマーの特性に影響を与える。開始剤コアのタイプはデンドリマーの形状に影響を与え、例えば球状デンドリマー、円柱状又は棒状デンドリマー、あるいは楕円状デンドリマーを生成する。生成の連続形成により、デンドリマーの寸法及びその内部の性質が決定される。

【0029】具体例において、本発明は、フリーラジカル、イオン、又は基移動の開始又は媒介重合系では今まで容易に得られなかった、オペレータの選択が可能な分子量特性と多分散性特性を有する枝分かれデンドリマー及びスタータイプのホモポリマー、ランダムコポリマー、

一、ブロック及びマルチブロックコポリマー、ならびにポリマーブレンドの製造を可能にする。

【0030】具体例において、本発明の方法によって製造される枝分かれポリマー樹脂は、所望であれば本質的に単一モードで存在できる、即ち分子量分布は狭くポアソン特性を示し、ショルダーとサイドバンドがない。具体例において、組み合わせられた開始、可逆の停止及び重合反応を含む加熱工程を繰り返すことにより、狭い多分散性と1より大きい公知の又は選択可能なモード性の双方の特徴を有する、組成的に同一の樹脂タイプである枝分かれポリマー樹脂の単一モード性混合物を得る手段が提供される。

【0031】本発明での使用に選択される安定フリーラジカル化合物又は安定フリーラジカル剤は、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシフリーラジカル(TEMPO)及び関連するニトロキシル安定フリーラジカル化合物を含む、本発明の目的及び改良を達成できるあらゆる公知の安定フリーラジカル剤が可能である。安定フリーラジカル化合物の熱不安定性又は酸不安定性が問題になると、この問題を回避するために非ニトロキシル型の安定フリーラジカル化合物を選択できる。

【0032】親水性ニトロキサイド安定フリーラジカル化合物は公知であり、本発明において有用である。例示的な溶剤は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジンなどである。

【0033】言及される分子量は、他の方法が特に述べられない限り、例えば水溶性ポリマーにはポリエチレンオキシド標準物を、有機可溶性ポリマーにはポリステレン標準物を使用して、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定される。

【0034】本発明は、以下の具体例において、いくつかの特定の利点を提供する。

【0035】本発明の方法では、枝分かれポリマー生成物の多分散性は、約1.0〜約2.0に変えることができる、又は所望であれば、安定フリーラジカル剤対フリーラジカル開始剤のモル濃度の比を変えることによりモノマー/コモノマー系に依存して、及び選択された出発ポリマー又は非ポリマー枝分かれ剤に依存して、これより低く又は高くすることができる。本発明の重合方法の条件が、安定フリーラジカル(SFR)剤の添加剤を使用せずか高い又は立体障害のある例えばアルキルアクリレートタイプのモノマーで試みられると、相当なより広い分子量分布の樹脂が得られて自動重合の影響が観察されるか、あるいは生成ポリマーは形成されない。

【0036】モノマー相中に存在する安定フリーラジカル(SFR)剤対フリーラジカル開始剤(INIT)のモル比は、約0.5〜5.0、好ましくは約0.4〜4.0の範囲である。理論によって限定されることを望まないが、具体例において、安定フリーラジカル剤(例

例えば2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシラジカル) 対フリーラジカル開始剤(例えばベンゾイルペルオキサイド)のモル比〔SFR:INIT〕は約2.0であり、本発明の方法を成功させるために重要であると思われる。〔SFR:INIT〕が高すぎると、反応速度は著しく抑制される。〔SFR:INIT〕が低すぎると、反応生成物は望ましくない増大した多分散性を有する。

【0037】具体例において、モノマーの重合速度を抑制又は促進することができ、反応時間は、硫酸、塩酸などの無機酸と、有機スルホン酸及びカルボン酸からなる群から選択されるプロトン酸を少量添加することによって影響される。決定的な傾向は目下明らかではないが、添加される酸は様々な反応変数及び条件によって重合速度に強い影響を及ぼしたり殆ど影響を及ぼさなかったりする。安定フリーラジカルと比較して無機酸及び有機酸を等モル量を超えて過度に添加すると、樹脂の多分散性が広がってしまう。具体例において、プロトン酸ソースは、安定フリーラジカル剤中又はフリーラジカル開始剤化合物中のいずれかに含まれるカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸及び同様の基など有効な酸官能基の形態でありうる。

【0038】重合反応物を60℃未満〜80℃で冷却させることにより、安定フリーラジカルで調節された重合方法は有効に停止される。モノマーをそれぞれ新たに又は引き続いて添加し、続いて加熱することによって狭い分子量分布を有する新しいポリマー種を提供し、各々の新しいポリマー種は同じポリマー分子内の他の隣接ポリマー種と共に、しかし個々に生長し続ける。連続して加熱しない場合、新しいポリマー生成物の形成及び鎖の生長は観察されない。

【0039】あるいは、ブロックコポリマー樹脂もまた製造可能であり、それにより各所望のブロックの形成後に追加の開始剤又は安定フリーラジカル剤を添加せずに新しい単数又は複数のモノマーが添加され、各ブロック成分が、長さが十分に限定されて狭い分子量分布を有し、反復シークエンスと、組み込みに選択されたモノマーに依存する特性を有する、新しいブロックが形成される。最初に形成された枝分かれ熱可塑性樹脂又はエラストマーの生成物は、水溶性でも水不溶性でもよい。添加されるモノマーの水溶解度特性と、得られるポリマーセグメントの賢明な選択により、例えば界面活性剤、分子相溶化剤(molecular velcro)などの樹脂相溶剤、粘度調整剤及び乳化剤などとして有用な、狭い多分散性を有する枝分かれブロック及びマルチブロックコポリマーの便利な合成手段が可能になる。

【0040】本発明の枝分かれポリマー生成物は、反応系内で又は個々の後重合方法ステップのいずれかにおいて、例えばジビニルベンゼンなどの公知の架橋剤、カップリング剤又は硬化剤によって必要に応じて架橋結合さ

れることができる。

【0041】例えば着色剤、潤滑剤、離型又は移動剤、界面活性剤、安定剤、消泡剤、酸化防止剤などの、本発明の目的を妨げず、得られた枝分かれ生成物に付加的な性能向上をもたらす追加の公知の添加剤を、必要に応じて重合反応に使用できる。

【0042】図1及び図3を参照すると、参照番号1によって示される反応条件は以下の通りである：1) 安定フリーラジカル剤とフリーラジカル開始剤を不飽和樹脂又はコアに添加して加熱する；2) 1つ又はそれより多くのモノマーを添加して加熱する。

【0043】図2、図4及び図5を参照すると、参照番号2によって示される反応条件は以下の通りである：

1) 式 $I-(M_1)_n-SFR$ (式中、Iはフリーラジカル開始剤フラグメント、 $(M_1)_n$ はモノマー M_1 から得られるポリマーセグメント、 n は1〜10,000の整数でオリゴマー又はポリマー中の重合化モノマーの数を表し、そして $-SFR$ は共有結合した安定フリーラジカル剤である)の安定フリーラジカル停止ポリマー又はポリマー枝分かれ剤を添加して加熱する；2) この混合物を冷却する、ここで得られた生成物は、実質的に均一な長さとし、狭い多分散性を有する式 $I-(M_1)_n-I$ のアーム又は枝を有する枝分かれ熱可塑性樹脂であり、 SFR は不飽和樹脂に共有結合される。

【0044】上記の教示に続き、本発明の具体例において、請求項2の方法によって製造される式 $[I-(M_1)_n]_m-[P]-[I-(M_2)_n-SFR]_m$ の枝分かれ熱可塑性樹脂又はエラストマーを含む方法及びポリマーもまた提供される。式中、Pは式 $I-(M_1)_n-SFR$ (式中、Iはフリーラジカル開始剤フラグメント、 $(M_1)_n$ はモノマー M_1 から得られるポリマーセグメント、 n は1〜10,000の整数で枝分かれ剤オリゴマー又はポリマー中の重合化モノマーの数を表す)の少なくとも1つの枝分かれ剤オリゴマー又はポリマーと反応した不飽和熱可塑性樹脂、 $(M_2)_n$ はモノマー M_2 から得られるポリマーセグメント、 n は1〜10,000の整数であり、不飽和樹脂と SFR 基との間の結合の形でインサートにより樹脂の主鎖に重合される又は付加されるモノマー又はモノマー混合物の数を表し、 $-SFR$ は添加されたモノマー鎖又はセグメント $(M_2)_n$ の末端に付着される共有結合された安定フリーラジカル剤であり、 m は1〜約50,000の整数である。

【0045】

【実施例】

【実施例1】

棒(rod)状ポリマー又はスターポリマーの製造
炭化水素の主鎖上に2〜約1,000,000のペンダントビニル部分を含む棒状のコア分子が、この反応の出発点(物質)として使用される。以下のモデル例反応に述べられるように、ステレン、BPO及びTEMPOと

の反応は、均一な長さの側鎖を提供する。ジビニルベンゼンの重合は、例えばエシュウエイら(Eschway et al.)の *Makromolek. Chem.* (第173巻、第235号、1973年)において述べられており、この文献の内容は本明細書中に完全に援用されて、本発明の一部とする。この反応は、図1及び図3に示される。

【0046】【実施例I】

球状スターポリマーの製造

活性ポリマーの均一鎖が、前例に述べられるように製造される。表面上にビニル基を含んだ球状コアは、トマリヤらによって述べられている。安定フリーラジカル方法によるこれらの基体の上述の活性鎖との反応は、均一なストランドを表面上ヘグラフトさせ、全体的な球状トポロジーを提供することができる。この重合反応の均一性のモデル表示は、以下のモデル反応に示される。

【0047】【実施例II】

モデル反応1

アルゴン下で、スチレンと、ベンゾイルペルオキサイド(BPO)と2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)とを95℃で3.5時間反応させ、続いて123℃で69時間加熱し、1.26の多分散性を有するTEMPO停止ポリスチレン枝分かれ剤を生成した。この狭い多分散性は、これらの独立鎖の全てが非常にほぼ同じ長さであることを意味する。TEMPO停止ポリスチレン枝分かれ剤は上述の適切な不飽和の棒状又は球状コア分子と反応し、枝の長さが実質的に全て同じ長さである枝分かれ生成物を提供する。

【0048】【実施例IV】

モデル反応2

スチレン(86重量%)及びブタジエンをBPO及びTEMPOと懸濁共重合させると、モデル反応1に述べられた条件と類似する反応条件下で1.36の多分散性を有するTEMPO停止ポリマーを生成した。TEMPO停止ポリスチレンブタジエン枝分かれ剤は上述の適切な不飽和の棒状又は球状コア分子と反応し、枝の長さが実質的に全て同じ長さである枝分かれ生成物を提供する。

【0049】【実施例V】

擬似リビングポリスチレンの製造

スチレン(91.5g)中のTEMPO(1.54g、アルドリッチケミカルズ(Aldrich Chemicals)社から入手可能)溶液を、油浴中でアルゴン下で145℃に加熱した。LUPERSOL 2531(1.93g、フリーラジカル開始剤)のスチレン(5g)溶液を添加し、反応を7時間進行させた。ポリスチレン生成物を沈殿によってメタノール中で単離し、 $M_n=6,200$ 、 $M_w=9,900$ 及び1.6の多分散性を有していた。

【0050】擬似リビングポリスチレンと不飽和ポリエステル樹脂の反応

上記のように製造された擬似リビングTEMPO停止ポ

リスチレン(12g)と、SPARII不飽和ポリエステル樹脂(46g、グッドイヤー(Goodyear)社から入手可能)と、樟脳スルホン酸(1g)をまとめてハーケ(Haake)ブレンダー中で200℃、100rpmで1時間物理的にブレンドし、反応させた。ブレンダーを冷却し、生成物を反応器から削り取った。この生成物は $M_n=4,800$ 、 $M_w=107,000$ 及び22.3の多分散性を有した。得られた枝分かれ樹脂(曲線C)のレオロジー特性は図6及び図7のプロットに示される。これらのプロットは、枝分かれ重合反応以前の市販のSPARII(曲線A)ならびに市販のSPARII樹脂及び擬似リビングポリスチレンの等量%のブレンド(曲線B)と比較すると、動的粘度の大幅な増大(図6)と弾性モジュラス G' のさらにより大きな変化(図7)を示している。

【0051】【実施例VI】

磁気トナーの製造及び評価

実施例Iの安定フリーラジカル重合方法によって得られたポリマー樹脂(全混合物の74重量%)を10重量%のREGAL330(商標名)カーボンブラックと16重量%のMAPICO BLACK(商標名)マグネタイトと共に120℃で熔融押出し、この押出物をウォリングブレンダー中で微粉碎し、噴出して8 μ m数平均サイズの粒子とした。正帯電磁気トナーは、噴出トナー(2g)を、0.12gの1:1重量比のAEROSIL R972(デグッサ社、商標名)と、TP-302ナフタレンスルホネート、第4アンモニウム塩(Nachem/Hodogaya SI)帯電制御剤で表面加工することによって製造される。

【0052】現像剤組成物は、3.34重量部の前述のトナー組成物と、70重量%のKYNAR(商標名)、ポリビニリデンフルオライドと、30重量%のポリメチルメタクリレートを含むポリマー混合物を上にも有するスチールコアからなる96.66重量部のキャリアーとを混合することによって製造可能であり、コーティング重量は約0.9%である。カスケード現像が、“負の”ターゲットを使用してゼロックスモデルD(Xerox Model D)受光体を現像するのに使用できる。露光は5~10秒の間に設定され、負のバイアスが正のトナー画像を受光体から用紙に暗転写するのに使用できる。

【0053】フュージング(定着、融着)評価が、7.62cm(3インチ)/秒で動作されるゼロックスコーポレーション(Xerox Corporation)5028(商標名)ソフトシリコンロールフューザを用いて実施可能である。

【0054】トナーとして、狭い多分散性を有する安定フリーラジカル重合ポリマーの最小定着温度とホットオフセット温度は、安定フリーラジカル剤のないフリーラジカル重合方法によって合成される広い多分散性を有する樹脂から製造されるトナーよりも向上することが期待

される。実際のフューザロール温度はオメガ高温計を使用して決定可能であり、蠟紙表示器を用いて調べられた。フュージング後に用紙に付着した現像トナー画像のレベルが、スコッチ（商標名）テープテストを使用して評価される。定着レベルは優れていて、高分子量と狭い多分散性の樹脂を有するトナーを製造するための他の方法から製造されたトナー組成物によって得られる定着に匹敵することが期待される。温度計によって決定されたように、テープストリップを取り除いた後に、典型的に95%を上回るトナー画像がコピーシートに定着したままである。あるいは、公知の折り目テスト（米国特許第5,312,704号）を用いて定着レベルを定量化してもよい。

【0055】アルミニウムの支持基体と、三方晶セレンの光発生層と、55重量%のポリカーボネートMAKROLOON（商標名）中に分散された45重量%のアリールアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンの電荷輸送層を含む負帯電の積層画像形成部材を有するゼログラフィック（電子写真）画像形成テスト設備において、画像を現像できる（米国特許第4,265,990号が参照され、この特許の開示内容は本明細書中にすべて援用されて本発明の一部とする）。例えば本発明で得られるコポリマーから製造されるトナー組成物の画像は、背景に沈積物のない、約75,000と思われる画像形成サイクルを越える多数の画像形成サイクルにわたって高解像度である優れた品質であることが期待される。

【0056】従来の手段によって、他のトナー組成物が、着色トナー、単一成分トナー、多成分トナー、特別な性能添加剤を含有するトナーなどを含む本発明の枝分かれポリマー及びコポリマー樹脂から容易に製造可能である。

【0057】ポリステレンスターポリマーをブレンドし、少量の枝分かれポリマーを相溶剤として添加することによってポリマーブレンドの相溶性を改良し、潤滑油の粘度指数を改良し、これらの物質を分散剤として使用してポリフェニレンエーテル樹脂の衝撃強さを改良する

ことによって、本発明の枝分かれポリマー及びコポリマーは熱可塑性樹脂のレオロジー特性の改良など広範囲の使用に有用である。本発明の安定フリーラジカル剤で調節されたホモポリマー及びコポリマーの枝分かれ重合方法は広範囲の有機モノマーに適用され、所望の電子写真特性を有する新規のトナー樹脂材料を提供することができる。例えば、枝分かれブロックコポリマーは受光体顔料の分散剤として使用する。枝分かれ多モード性樹脂は低熔融樹脂に使用され、特定の単一モード性樹脂はカーボンブラックと顔料粒子の表面を変性するのに使用され、顔料粒子をホストポリマー又は分散媒体と、より混和性にすることができる。ポリ（ n -ブチルアクリレート）が枝分かれしたポリ（ステレンブタジエン）などの狭い分子量分布の枝分かれ樹脂は、汎用の、特に水性アルカリ溶液中で高温で加熱することによって、及び分子相溶化剤（molecular velcro）化合物として得られる脱トナー又は脱インク用の改良トナー樹脂として使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の枝分かれポリマーを製造するための、例示的なリニア（linear；不飽和ポリマーにモノマーが連続的に付加するような）合成の具体例を示す。

【図2】本発明の枝分かれポリマーを製造するための、例示的なコンバージェント（convergent；不飽和ポリマーにSFRを含むポリマーが連続的に付加するような）合成の具体例を示す。

【図3】本発明の枝分かれ又はスターポリマーを製造するための、別の例示的なリニア合成の具体例を示す。

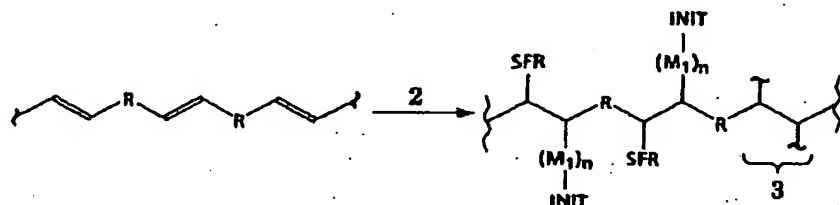
【図4】本発明の枝分かれ又はスターポリマーを製造するための、別の例示的なコンバージェント合成の具体例を示す。

【図5】本発明の線状枝分かれポリマーを製造するための、別の例示的なコンバージェント合成の具体例を示す。

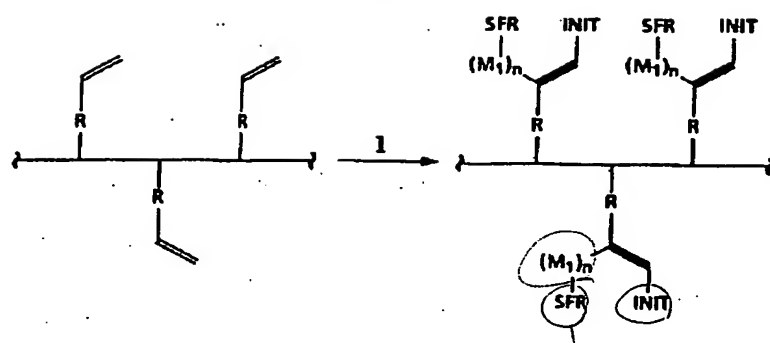
【図6】本発明の枝分かれポリマーの例示的な粘度特性の変化を示す。

【図7】本発明の枝分かれポリマーの例示的な弾性モジュラス特性の変化を示す。

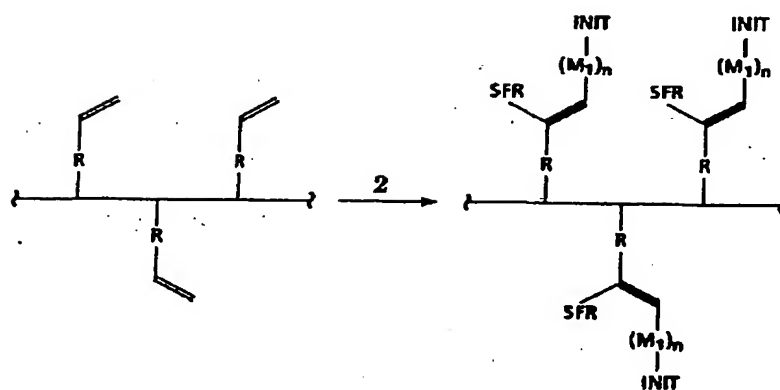
【図5】



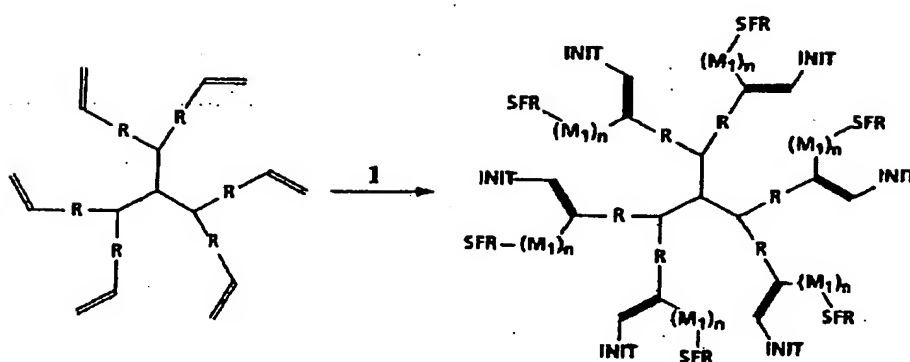
【図 1】



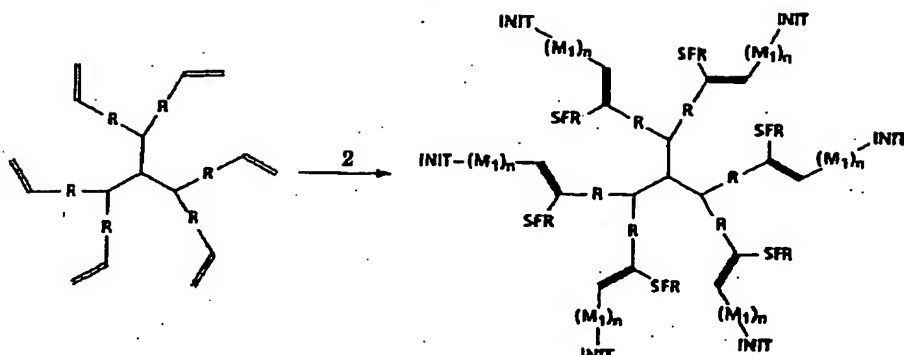
【図 2】



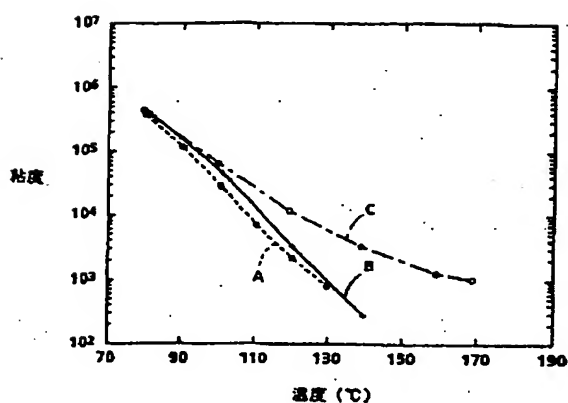
【図 3】



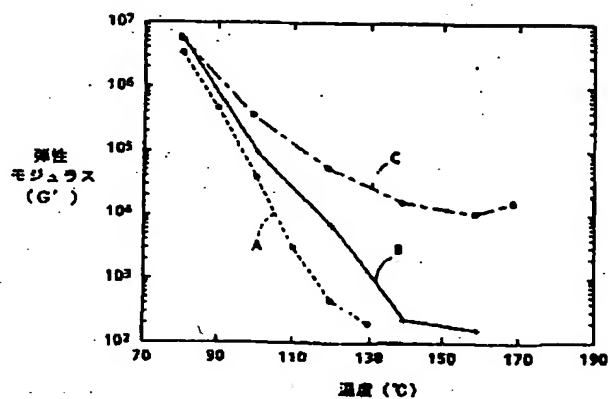
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 カレン エイ. モファット
カナダ国 エヌ3ビー 1エヌ2 オンタ
リオ州 プラントフォード マジェスティ
ック コート 7

(72)発明者 マーコ ディー. サバン
カナダ国 エム9ビー 4エヌ1 オンタ
リオ州 エトビコーク チャールストン
ロード 65

(72)発明者 リチャード ビー. エヌ. ヴェレジン
カナダ国 エル5エル 5シー3 オンタ
リオ州 ミシサウガ チェリントン クレ
セント 3515

(72)発明者 マイケル ケイ. ジョージス
カナダ国 エヌ1ジー 3エヌ8 オンタ
リオ州 ゲルフ アイロンウッド ロード
384

(72)発明者 ゴードン ケイ. ハマー
カナダ国 エル5エル 2ビー4 オンタ
リオ州 ミシサウガ サウス ミルウェイ
ナンバー1-2280